

2. w 2238 -02

ONE-COMPONENT EPOXY RESIN COMPOSITION

Publication number: JP6049176

Publication date: 1994-02-22

Inventor: YOKOTA TADAHIKO; SAKATA HIROYUKI; MORI KENICHI; HIRAI KIYOMIKI; TAKEUCHI KOJI

Applicant: AJINOMOTO KK

Classification:

- international: C08G59/18; C08G59/50; C08G59/68; C08G59/72;
C08G59/72; C08G59/00; C08G59/00; (IPC1-7):
C08G59/18; C08G59/50; C08G59/72

- european:

Application number: JP19920207900 19920804

Priority number(s): JP19920207900 19920804

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6049176

PURPOSE: To obtain a one-component epoxy resin compsn. excellent in impregnability and adhesive properties. CONSTITUTION: The compsn. contains an epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule, an amine complex of a boron halide, and an amine- adduct-based latent curative of a solid dispersion type.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49176

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	N K K	8416-4 J		
59/18				
59/50	N J A	8416-4 J		
59/72	N K R	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-207900	(71)出願人 000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成4年(1992)8月4日	(72)発明者 横田 忠彦 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		(72)発明者 阪田 博之 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		(72)発明者 森 健一 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一液性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (1) 1分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2)ハロゲン化ホウ素のアミン錯体、(3)固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化剤を必須成分とする一液性エポキシ樹脂組成物

【効果】 含浸性及び接着性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 1分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2) ハロゲン化ホウ素のアミン錯体、(3) 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化剤を必須成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の一液性エポキシ樹脂組成物を加熱することによって得られるエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、狭い隙間に浸み込んで硬化し、強い接着力を有し、保存安定性、作業性および経済性に優れた一液性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一液性エポキシ樹脂組成物は二液性エポキシ樹脂組成物に比べ、使用直前の計量、攪拌、混合などの煩雑な行程が不用であり、ポットライフが長いので品質が安定していて、材料のロスが少ないなどの特徴を有している。

【0003】 このような一液性エポキシ樹脂組成物には、室温でエポキシ樹脂と反応せず、加熱することによって始めて反応を起こす潜在性硬化剤が用いられる。この潜在性硬化剤としては、高融点の粉体で室温ではエポキシ樹脂に分散していて加熱することにより溶けて反応する、いわゆる固体分散型の潜在性硬化剤が一般に用いられ、中でもイミダゾール等のアミン化合物とエポキシ化合物を反応させて得られるアミンアダクト系硬化剤が、硬化性と保存安定性のバランスが最も優れている。

【0004】 しかし、この固体分散型潜在性硬化剤はエポキシ樹脂に不溶の固体であるため、狭い隙間には浸み込まず、その部分が硬化不良を起こしたり、硬化が不均一となる場合があり、その応用範囲は制限されていた。

【0005】 一方、エポキシ樹脂に可溶性の潜在性硬化剤としては、三塩化ホウ素のアミン錯体が知られている（特公昭53-43999、特公昭53-44000号公報）が、この化合物を単独でエポキシ樹脂の硬化剤、あるいは酸無水物等の促進剤として用いた場合、硬化速度は従来の二液タイプの硬化剤に比べて満足できるものではなかった。また、特開平3-281625号公報には三塩化ホウ素の錯化合物とマイクロカプセル型潜在性硬化剤を酸無水物の硬化促進剤として使用する液状エポキシ樹脂組成物が開示されているが、接着剤としては接着強度が弱いという問題点があった。

【0006】 このように含浸性が良く、接着強度の強い一液性エポキシ組成物は未だ開発されておらず、その開発は切望されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、保存安定性、硬化性という相反する二つの条件を満足し、狭

い隙間にも浸み込んで硬化し、接着強度の強い一液性エポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点を解決するため観察検討した結果、エポキシ樹脂にハロゲン化ホウ素のアミン錯体と固体分散型潜在性硬化剤とを配合することにより、その目的を達成することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】 即ち、本発明は、(1) 1分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2) ハロゲン化ホウ素のアミン錯体、(3) 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化剤を必須成分とする一液性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0010】 本発明に用いられるエポキシ樹脂は、特に限定するものではなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノールあるいはグリセリンやポリエチレンジリコール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、 β -ヒドロキシ安息香酸、 β -ヒドロキシナフト酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、さらにはエポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、その他ウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0011】 本発明に用いられるハロゲン化ホウ素のアミン錯体のハロゲン化ホウ素としては、三弗化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素等が挙げられる。

【0012】 アミン錯体としては、例えばトリメチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン等の脂肪族三級アミン類、N,N-ジメチルアニリン等の芳香族三級アミン類、1位がアルキル化された置換あるいは無置換のイミダゾールあるいはビリジン等の複素環三級アミン類、モノエチルアミン、 n -ヘキシルアミン等の脂肪族一級アミン類、ベンジルアミン等の芳香環を含む脂肪族一級アミン類、アニリン等の芳香族一級アミン類、ビペリジン等の二級アミン類等が挙げられる。

【0013】 本発明に用いられる固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化剤とは、室温ではエポキシ樹脂に不溶性の固体の硬化剤で、加熱することで可溶化し硬化剤として機能するものであり、アミン化合物とエポキシ化合物の反応生成物（アミン-エポキシアダクト系）やアミン化合物とイソシアネート化合物または尿素化合物との反応生成物（尿素型アダクト系）等のもの、更には、これらの硬化剤の表面をイソシアネート化合物や酸性化合

物で処理したものが挙げられる。市販されている代表的な例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【0014】例えばエポキシアミンアダクト系としては、「アミキュアPN-23」、「アミキュアMY-24」（味の素（株）製、商品名）、「ハードナーX-3661S」、「ハードナーX-3670S」（エー・シー・アール（株）製、商品名）、「ノバキュアHX-3721」、「ノバキュアHX-3742」（旭化成（株）製、商品名）等が挙げられる。また、尿素型アダクト系としては、「フジキュアFXE-1000」、「フジキュアFXE-1030」（富士化成（株）製、商品名）が挙げられる。

【0015】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物において、ハロゲン化ホウ素のアミン錯体の添加量はエポキシ樹脂100部に対し0.1～20重量部、固体分散型潜在性硬化剤の添加量はエポキシ樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

【0016】本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は接着剤としての用途に用いることができるが、これに限定されるものではなく、通常のエポキシ樹脂の用途に使用することも可能である。

【0017】本発明に係る一液性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤、希釈剤、溶剤、顔料、可撓性付与剤、酸化防止剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0018】

【実施例】次に実施例により、本発明を詳しく説明する。用いた評価方法は以下の通りである。

10

20

【0019】

粘度：JISK 6833に準じて測定。

ゲル化時間：安田式ゲルタイマーにより測定。

硬化物のガラス転移点：所定の温度で所定の時間硬化させた試料を熱機械分析装置（TMA、理学電機製）を用いてTMAペネトレーション法によって測定した。昇温速度：10℃/分、荷重：10g、針の直径：1mm。

【0020】せん断接着力：JIS K-6850に準じて調製した試験片を所定の温度で所定の時間硬化させ、テンション万能試験機（東洋精機製TENSILON UTM-ST）にて測定した。

測定温度：25℃、引っ張り速度：1mm/min。

【0021】また、含浸性は、下記の方法によって評価した。2枚のスライドガラス（76mm×26mm、厚さ1mm）を上側5mmずらして重ね合わせ、クリップで挟み、長辺が横になるように垂直に立て、重ね合わせた2枚のスライドガラスの隙間にエポキシ樹脂組成物を塗り、そのまま3時間放置すると毛管現象によりスライドガラスの隙間にエポキシ樹脂がしみ込んでいるのが確認される。これを所定の温度で所定の時間硬化させた後、重ね合わせた部分を剥して硬化しているかどうかを確認した。硬化していれば○、未硬化の場合は×で示した。

【0022】実施例1～2、比較例1～3

表1に示す組成のエポキシ樹脂組成物を調製し評価を行った。

【0023】

【表1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
組成比	エピコート828	100	100	100	100	100
	アミキュアPN-23	10	-	20	-	-
	アミキュアMY-24	-	10	-	20	-
	BCl ₃ オキチルアミン錯体	10	10	-	-	10
	エロジル#200	1	1	1	1	1
特性	100°Cゲルタイム(sec)	367	530	245	260	4611
	120°Cゲルタイム(sec)	336	473	144	432	482
	Tg (°C)	126	100	147	105	72
	せん断接着力(kgf/cm ²)	144	172	130	229	139
	含浸性	○	○	×	×	○

「エピコート 828」（油化シェルエポキシ社商品名）

ビスフェーノールA型エポキシ樹脂

エポキシ当量：184～194

「アミキュア PN-23」、「アミキュア MY-24」（味の素社商品名）

固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化剤

「AEROSIL # 200」（日本エロジル社商品名）

【0024】実施例3

「エピコート828」100重量部に三弗化ホウ素モノエチルアミン錯体3重量部、「エロジル#200」1重量部を添加し、脱泡混合して本発明の一液性エポキシ樹脂組成物を得た。特性の評価を行なったところ、150°Cでのゲルタイムは309秒、150°Cで1時間硬化した硬化物のガラス点移転は134°C、せん断接着強度247kgf/cm²であり、含浸性も優れていた。

【0025】比較例4

「エピコート828」100重量部に三塩化ホウ素オクチルジメチルアミン錯体0.5重量部、「ノバキュアHX-3742」6重量部、酸無水物「HN-5500」85重量部を添加し、脱泡混合して一液性エポキシ樹脂

組成物を得た。特性の評価を行なったところ、120°Cでのゲルタイムは620秒、120°Cで1時間硬化した硬化物のガラス点移転は126°C、せん断接着強度62kgf/cm²であった。

【0026】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、含浸性及び接着性に優れており、また一液性であるため計量の手間が省け、計量の際に生じる誤差もなくなるため、作業性の向上という面においても非常に有用である。また、使用後保存が可能なために使い捨てをしなくてもよくなり、資源の節約、環境の保護という面においても優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 清幹

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社中央研究所内

(72)発明者 竹内 光二

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社中央研究所内